

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number :

2000-321994

(43)Date of publication of application : 24.11.2000

(51)Int.Cl.

G09F 9/00

(21)Application number : 11-128679

(71)Applicant : FUJITSU LTD

(22)Date of filing : 10.05.1999

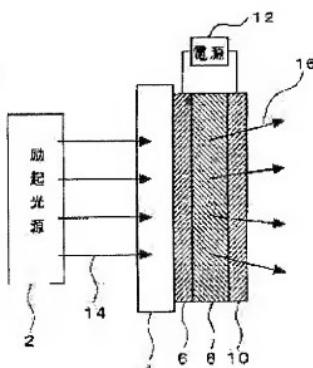
(72)Inventor : TOYAMA WATARU
HAYANO TOMOAKI
SATO HIROYUKI
MATSUURA AZUMA

(54) FLUORESCENCE METHOD, FLUORESCENT ELEMENT AND DISPLAY DEVICE USING THE ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a fluorescence method and a fluorescent element thin in thickness, light in weight, low in power consumption long in service life, wide in visual field angle, and high in response speed, and to provide a display device using the element.

SOLUTION: This fluorescent element is equipped with an excitation light source 2 so that a substrate 4 formed of a transparent material can be irradiated with excitation light 14. Two electrodes 6, 10 are formed on the substrate 4, and a power supply 12 is connected between the two electrodes 6, 10. A fluorescent thin film 8 is formed as interposed between the electrodes 6, 10. The electrode 6 consists of an excitation light transmitting material which transmits the excitation light 14 from the excitation light source 2, while the electrode 10 consists of a fluorescent light transmitting material which transmits the fluorescent light 16 from the fluorescent thin film 8.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.02.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-321994

(P2000-321994A)

(43)公開日 平成12年11月24日(2000.11.24)

(51)Int.Cl.⁷
G 0 9 F 9/00種別記号
3 3 7F I
G 0 9 F 9/00テ-ヤコ-ト^{*}(参考)
3 3 7 C 5 G 4 3 5

審査請求 未請求 請求項の数4 O.L. (全10頁)

(21)出願番号 特願平11-128679

(22)出願日 平成11年5月10日(1999.5.10)

(71)出願人 000005223
富士通株式会社
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号

(72)発明者 外山 勝
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号 富士通株式会社内

(72)発明者 早野 智明
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号 富士通株式会社内

(74)代理人 100101214
弁理士 森岡 正樹

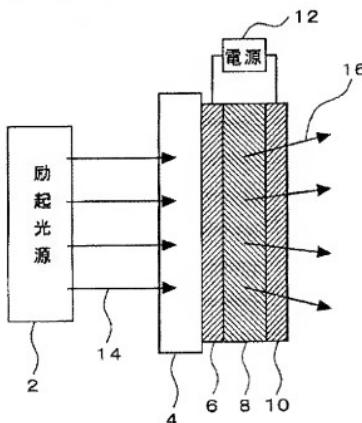
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 蛍光方法及び螢光素子、及びそれを用いた表示装置

(57)【要約】

【課題】本発明は、薄型軽量で低消費電力、長寿命、広視野角が得られ、応答速度が速い螢光方法及び螢光素子、及びそれを用いた表示装置を提供することを目的とする。

【解決手段】螢光素子は、励起光源2を有しており、透明材料で形成された基板4上に励起光14を照射することができるようになっている。基板4上には2枚の電極6、10が形成されており、2枚の電極6、10間には電源12が接続されている。また、電極6、10の両対向面に挟まれて螢光性薄膜8が設けられている。電極6は、励起光源2からの励起光14を透過させる励起光透過性材料で形成されており、電極10は、螢光性薄膜8からの蛍光16を透過する螢光透過性材料で形成されている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】蛍光性薄膜に励起光を照射し、前記蛍光性薄膜に電圧を印加し、

前記電圧に基づいて前記蛍光性薄膜の励起分子から正孔-電子対への電荷分離を制御して、前記蛍光性薄膜から発生する蛍光の強度を変化させることを特徴とする蛍光方法。

【請求項2】励起光の照射により蛍光を発生する蛍光性薄膜と、

前記蛍光性薄膜に電圧を印加する電極とを有し、前記電圧に基づいて前記蛍光性薄膜の励起分子から正孔-電子対への電荷分離を制御して、前記蛍光の強度を変化させることを特徴とする蛍光素子。

【請求項3】請求項1又は2に記載の蛍光素子を用い、前記印加電圧を変化させて画像の階調表示を行うことを特徴とする表示装置。

【請求項4】請求項3記載の表示装置を一列またはマトリクス状に複数配置して画像表示することを特徴とする表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、蛍光を発光する蛍光方法及び蛍光素子、及びそれを用いた表示装置に関するもの。

【0002】

【従来の技術】従来の画像表示装置の代表的なものとして、CRT (Cathode Ray Tube) やおよび液晶ディスプレイ (Liquid Crystal Display) がある。このうちCRTは高輝度、高速応答が得られ、視野角が大きいという特長を有している反面、ディスプレイ装置の奥行きが大きく、重量が重いという欠点を有している。また、液晶ディスプレイは薄型、軽量で消費電力が小さいという特長を有している反面、応答速度が遅く、視野角が狭いという欠点を有している。

【0003】近年、新たな薄型表示素子として有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子といふ）が提案され [C. W. Tang, et al. Appl. Phys. Lett. vol. 51 (1987) 913]、表示装置化の検討が行われている。有機EL素子は薄型、軽量で高速応答、広視野角といった特長を有しているが、以下に示すようないくつかの問題点を有している。

【0004】まず、有機EL素子は有機薄膜に電流を注入し、膜中の機分子を電気的に励起してその蛍光発光を取り出す素子であるが、有機分子の電気的励起は多段階の過程、すなわち、電極からの正孔・電子の注入とそのバランスの保持、正孔・電子の膜中の移動、及び正孔・電子の再結合による励起一重項状態の生成等からなり、全体としての励起効率はそれぞれの過程の効率の積

で表わされるため、光励起に比べて効率が低い。このため必要な光の強度を得るための消費電力が大きくなってしまうという問題がある。

【0005】また、有機EL素子に注入される電気エネルギーのうち、光に変換されないエネルギーはすべて熱となって有機EL素子の劣化を促進するため、EL素子の駆動寿命が短いという問題もある。

【0006】さらに、素子への陰極からの電子注入の効率を上げるためには、陰極としてマグネシウムやリチウムなどの仕事関数の小さな金属を用いる必要があるが、これらの仕事関数の小さな金属は酸素、水分により容易に劣化することから、素子寿命を縮める要因となる。

【0007】さらに、有機EL素子では発光に関する消費電力はすべて駆動回路を通して素子に注入する必要があり、発光効率も低いことから、駆動に必要な電流量、電力量は大きなものとなり、大容量の駆動回路が必要とされるという問題もある。さらに、有機EL素子では実用的な発光効率を得るためにには有機層を2層以上積層させが必要であり、典型的な層構成としては、「陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光・電子輸送層／電子注入層／陰極」のような複雑な構造となってしまう。このため素子製造プロセスは多段階の難しいものとなっている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】これに対し、特開平7-84532号公報には、有機EL素子とは異なる方式で有機物の蛍光を利用する表示素子が提案されている。この方式では、1対の電極に挟まれた有機色素薄膜および別に設けた光源からなり、電極に電圧を印加して有機薄膜に電荷を注入し、光源からの光により励起された色素分子と注入された電荷との相互作用により、励起色素分子からの蛍光効率を膜内の電荷量の変化に応じて増減させることにより表示を行っている。この方式は色素を光により励起するため励起効率が高く、消費電力を小さくできるという特長を有している。

【0009】一方、この方式の問題点としては、電極から有機薄膜へ電荷を注入する必要があるため、電子注入を行う陰極材料として仕事関数の小さな金属を用いる必要があり、これらの仕事関数の小さな金属は酸素、水分により容易に劣化することから素子寿命が短いという有機EL素子と同様の欠点を有している。また、この方式は上記公開公報に記載された実施例が示すように、電圧印加に対する蛍光発光強度変化の応答時間が秒から分単位と極めて遅く、高速応答が必要とされる用途の表示素子としての使用には適さないという問題も有している。

【0010】また、特開平5-47297号公報には、電子線の照射により励起光発光を行う表示素子について開示されている。しかしながら、この表示素子は、導電性薄膜を通電処理し、これにより発生するジュー熱で薄膜を局所的に破壊、変形もしくは変質せしめ、電気的に

高抵抗な状態にするフォーミング処理を必要としている。従って、この予備的処理のために製造工程が煩雑になってしまうという問題を有している。

【0011】本発明は、上記従来の技術が有する問題点を解決するためになされたものであり、その目的は、薄型軽量で低消費電力、長寿命、広視野角が得られ、応答速度が速い蛍光方法及び蛍光素子、及びそれを用いた表示装置を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記目的は、蛍光性薄膜に励起光を照射し、蛍光性薄膜に電圧を印加し、電圧に基づいて蛍光性薄膜の励起分子から正孔-電子対への電荷分離を制御して、蛍光性薄膜から発生する蛍光の強度を変化させることを特徴とする蛍光方法によって達成される。

【0013】また、上記目的は、励起光の照射により蛍光を発生する蛍光性薄膜と、蛍光性薄膜に電圧を印加する電極とを有し、電圧に基づいて蛍光性薄膜の励起分子から正孔-電子対への電荷分離を制御して、蛍光の強度を変化させることを特徴とする蛍光素子によって達成される。

【0014】上記本発明の蛍光素子において、蛍光性薄膜に励起光を照射する光源をさらに備えているようにしてもよい。また、前記電極は、蛍光性薄膜を挟んで対向する第1及び第2の電極を有し、第1の電極は、勵起光を透過させる性質を有しているようにしてもよい。さらに、前記第2の電極は蛍光を透過させる性質を有しているようにしてもよい。あるいは、前記第2の電極は蛍光を反射させる性質を有しているようにしてもよい。

【0015】上記本発明の蛍光素子において、蛍光性薄膜は2種以上の成分を有する混合物であり、一の成分は蛍光発光性分子を有し、他の全ての成分は一の成分の蛍光発光性分子よりも大きな第一重項励起エネルギーを有することを特徴とする。そして、前記一の成分の蛍光発光性分子は、2つ以上の芳香族基が1本の1重結合を介して順次結合された構造を有していることを特徴とする。すなわち、Ar1-Ar2...をそれぞれ芳香族基を表すとすれば、Ar1-Ar2(-Ar3-Ar4-...)となる構造を有している。

【0016】また、一の成分の蛍光発光性分子として、9, 10-ジフェニルアントラセンを用いることができる。あるいは、一の成分の蛍光発光性分子として、9, 9'-ビアントリルを用いることができる。さらに、他の全ての成分の一つとして、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン[N, N'-Diphenyl-N, N'-bis(3-methylphenyl)-1, 1'-biphenyl-4, 4'-diamine, TPD]を用いることができる。あるいは、他の全ての成分の一つとして、4, 4'-ビス(10-

フェノキサジニル)ビフェニル[4, 4'-Bis(10-phenoxazinyl)biphenyl, P-O-TPD]を用いることができる。さらにも他の全ての成分の一つとして、4, 4'-ビス(10-フェノチアジニル)ビフェニル[4, 4'-Bis(10-phenoxythiazinyl)biphenyl, PT-TPD]を用いることができる。

【0017】また、上記目的は、上記本発明のいずれかの蛍光素子を用い、印加電圧を変化させて画像の階調表示を行うことを特徴とする表示装置によって達成される。また、当該表示装置を一列またはマトリクス状に複数配置して画像表示することを特徴とする表示装置によって達成される。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明の一実施の形態による蛍光方法及び蛍光素子、及びそれを用いた表示装置を図1乃至図6を用いて説明する。まず、本実施の形態による蛍光方法及び蛍光素子の動作原理を図1を用いて説明する。本実施の形態における蛍光方法及び蛍光素子は、蛍光性薄膜への光照射により、薄膜中の分子が励起され蛍光発光をしている状態において、薄膜への電場印加により励起分子を正孔-電子対に分離させることを動作原理としている。薄膜への電場印加時には蛍光発光する励起分子が電圧無印加時に比べて減少し、結果として蛍光強度が薄膜への印加電圧に応じて減少する。

【0019】励起分子の正孔-電子対への分離は、絶縁体、半導体における光電流発生の原理として知られているものである。電場印加による励起分子の正孔-電子対への分離はレーザー・プリンターなどの感光体における画像形成の原理として広く用いられている。

【0020】また、電場印加による励起分子の正孔-電子対への分離に基づく蛍光性薄膜の蛍光強度減少は、電場による蛍光消光現象として知られており、これまで主に光電流発生現象を調べる手段として研究されてきた[例えば、Z. D. Popovic et al., J. Chem. Phys. vol. 71, 5090 (1979), Z. D. Popovic, J. Chem. Phys. vol. 76, 2714 (1982)、及びJ. Chem. Phys. vol. 78, 1552 (1983), Z. D. Popovic, et al., Can. J. Chem. vol. 63, 134 (1985), J. Kalinowski et al., Chem. Phys. vol. 237, 233 (1988)]。

【0021】しかし、これまで電場による蛍光消光現象を用いて表示素子を実現しようとする検討はなされていなかった。この理由としては、これまで研究されてきた系では、多くの場合、電場による蛍光消光の割合が小さかったことが挙げられる。例えば、Z. D. Popovic et al., Can. J. Chem. vol.

63, 134 (1985) ではペリレン系色素を用いた素子で最大約50%であった。また、大きな蛍光消光割合が得られた系では蛍光発光が赤外領域であったことが挙げられる。例えば、Z. D. Popovic, J. C. hem. Phys., vol. 76, 2714 (1982) および J. Chem. Phys., vol. 78, 1552 (1983) ではフクロシアニン系色素を用いて最大約95%の蛍光消光割合が得られているが、その蛍光の波長領域は750 nm～900 nmであった。

【0022】図1に示している励起状態の正孔-電子対への分離の機構は、以下のように考えられている [Z. D. Popovic et al., SPIE vol. 743, 29 (1992)]。光を吸収した分子は、まず励起光のエネルギーに応じた励起一重項状態(S₁)に励起される。この状態からエネルギー緩和(内部転換)によりビコ秒オーダーの時間で最低励起一重項状態(S₁)まで緩和する。S₁は蛍光を発する状態であり、かつ正孔-電子への分離を起こす状態である。S₁からの緩和過程は、(1) 蛍光発光(速度定数k_r)、(2) 基底状態(S₀)への無輻射遷移(速度定数k_n)、(3) 正孔-電子への分離(速度定数k_{cs})の3種類に分類される。これらの過程のうち電場に影響されるものは事実上(3)の過程だけであり、その速度定数は電場の閾値としてk_{cs}(E)で表わされる。電場が発生していないとき、S₁からの蛍光収率(S₁にある分子が蛍光を発する確率)Φ_r(0)は、

【0023】

【数1】

$$\Phi_r(0) = \frac{k_r}{k_r + k_n + k_{cs}(0)} \quad [1]$$

【0024】で表される。また、このとき蛍光寿命は、

【0025】

【数2】

$$\tau_r(0) = \frac{1}{k_r + k_n + k_{cs}(0)} \quad [2]$$

【0026】で表される。通常、分子の蛍光寿命は100 ns以下である。正孔-電子への分離速度について、電場における値k_{cs}(0)と電場Eにおける値k_{cs}(E)の差を電場に誘起された成分としK_i(E)で表わすと、

【0027】K_i(E) = k_{cs}(E) - k_{cs}(0)

【0028】であり、電場Eにおける蛍光収率は、

【0029】

【数3】

$$\begin{aligned} \Phi_r(E) &= \frac{k_r}{k_r + k_n + k_{cs}(0) + k_i(E)} \\ &= \frac{\Phi_r(0)}{1 + \tau_r(0) k_i(E)} \end{aligned} \quad [3]$$

【0030】となり、蛍光強度は電場0のときの1/[1+τ_r(0)K_i(E)]倍に減少するが、このことはこの機構による蛍光消光が分子の蛍光寿命よりも短い時間で起こり、印加電場に対して極めて高速に応答することを示している。

【0031】ここで、本実施の形態による蛍光素子の構成例を図2を用いて説明する。蛍光素子は、励起光源2を有しており、透明材料で形成された基板4上に励起光14を照射することができるようになっている。基板4上には2枚の電極6、10が形成されており、2枚の電極6、10間には電源12が接続されている。また、電極6、10の両対面に挟まれて蛍光性薄膜8が設けられている。電極6は、励起光源2からの励起光14を透過させる励起光透過性材料で形成されており、電極10は、蛍光性薄膜8からの蛍光16を透過する蛍光透過性材料で形成されている。なお、図示は省略したが、図2に示す蛍光素子を例えば平面上に複数配列して駆動することにより表示装置を形成することができる。

【0032】励起光源2から放射された励起光14は、透明基板4と電極6を透過して蛍光性薄膜8を射出し、蛍光性薄膜8からの蛍光16がもう一方の電極10を透過して観測される。この状態で両電極6、10間に接続された電源12から電圧を印加すると、蛍光性薄膜8中で電場による励起状態の正孔-電子対への分離が引き起こされ、蛍光16強度が印加電圧の大きさに応じて減少する。

【0033】図2では励起光源2と蛍光表示面が基板4を挟んで反対側にある配置を示しているが、励起光源2と蛍光表示面が基板4の同一面側にある配置も可能である。また、いずれの場合であっても基板4と電極6、10で挟まれた蛍光性薄膜8の配置を逆にした構成にすることも可能である。

【0034】本実施の形態による蛍光方法及び蛍光素子の特徴として、蛍光消光の割合は印加電圧の極性および電極6、10の材質にほとんど依存しないことが挙げられる。これは励起状態の正孔-電子対への分離は本質的に電場の大きさにのみ影響され、電極6、10からの電流注入には依存しないことから導かれる。このため有機EL素子の場合のように、高効率の電荷注入のためにアルカリ金属のような仕事関数の小さな不安定な物質を電極6、10に用いる必要がなく、素子としての安定性を損なう要因を排除できるようになる。

【0035】本実施の形態における蛍光性薄膜8を構成する材料には、少なくとも1種以上蛍光発光性分子が含

まれていることが必要である。蛍光性分子と他材料を混合して用いる場合は、他材料がすべて蛍光発光性分子よりも大きな第一励起重項 (S₁) 励起エネルギーを有する必要があることから、そうでないと蛍光性分子から他材料へ励起エネルギーの移動が起こり、蛍光性分子からの蛍光発光が消失してしまう。

【0036】蛍光性分子については蛍光発光性であることに加えて、電場により崩壊状態からの正孔-電子対ペアの分離を起こし易いことが必要である。この条件を満たす分子としては、2つ以上の芳香族基が1本の1重結合を介して順次結合された構造を有する分子が挙げられる。芳香族基は一般に平面構造であるが、このような分子では、1本の1重結合で結ばれた2つの芳香族基は立体障害のため互いにねじれた構造をとる。例として、9, 9'-ビアンチトリルでは2つのアントラセン環は90°の角度をなすことが知られている [K. Honma, et al., J. Chem. Phys., vol. 94, 3496 (1991)]。このような分子では、2つの芳香族基の一方から他方へ電子が移動した分子内電荷移動状態が存在し、周囲の分子との相互作用により安定化されて、分子内電荷移動状態がS₁状態となる場合がある。9, 9'-ビアンチトリルでは周囲に極性分子が存在する場合、分子内電荷移動状態がS₁状態となることが示されている [K. Honma, et al., J. Chem. Phys., vol. 94, 3496 (1991)]。分子内電荷移動状態は分子内で正孔-電子対が生成した状態であり、分子間での正孔-電子対への完全な分離を起こす初期状態として、分子内電荷移動を起こしていない状態に比べて有利である。

【0037】蛍光性薄膜8を構成する蛍光性分子以外の他材料としては、上述のS₁励起エネルギーの条件のほかに、蛍光分子の分子内電荷移動状態を安定化する分子であることが望ましい。分子内電荷移動状態は双極子モーメントの大きい状態であることから、分子内電荷移動状態を安定化する分子としては、分極率の大きい分子が有利であると考えられる。本願発明者はこのような分子としてTPD、PO-TPD、PT-TPDなどの芳香族アミン誘導体が適していることを見出した。

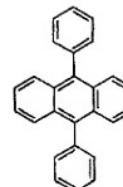
【0038】

【実施例】【実施例1】ITO電極6が一面に形成されたガラス基板4を水、アセトン、イソプロピルアルコールにより洗浄した後、真空蒸着装置に搬入する。そして、圧力が例えば1×10⁻⁶torr、基板4温度が室温の雰囲気中で、【化1】に示す化学構造を有する9, 10-ジフェニルアントラセンおよび【化2】に示す化

学構造を有するTPDを、ジフェニルアントラセン：TPD = 1 : 1の蒸着速度比で100nmの厚さにITO電極6上に成膜して蛍光性薄膜8を形成する。さらに蛍光性薄膜8上に電極10としてアルミニウムを200nm蒸着して測定試料とした。

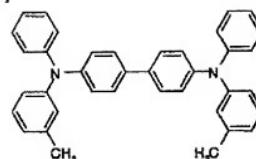
【0039】

【化1】



9,10-ジフェニルアントラセン

【化2】



TPD

【0040】作製した試料の電圧印加時の蛍光測定を図3に示すような構成で行った。高圧水銀灯2aとバンドパスフィルター2bおよびレンズ2cを組み合わせて得た波長365nmの光を励起光14として、試料のガラス基板4表面の法線に対して45°の角度からITO電極6とA1電極10の交差部分(5mm×5mm)に入射した。励起光強度は試料位置において、入射光に対して垂直面で30mW/cm²であった。励起されたジフェニルアントラセン//TPD膜から放射された蛍光16は、ガラス基板4垂直方向に設置したマクロレンズ付き分光放射輝度計(ミノルタ社製CS-1000)20に入射し、その強度とスペクトル分布が測定される。試料のITO電極6とA1電極10を直流電源12に接続し、印加電圧を変化させて蛍光16強度を測定した。

【0041】

【表1】

表、電圧印加に対する輝度変化

印加電圧 (V) ITO + Al- 層 (cd / m ²)	実施例 1		実施例 2		実施例 3		実施例 4	
	発光輝 度 (cd / m ²)	電流量 (mA/cm ²)	発光輝 度 (cd / m ²)	電流量 (mA/cm ²)	発光輝 度 (cd / m ²)	電流量 (mA/cm ²)	発光輝 度 (cd / m ²)	電流量 (mA/cm ²)
-12	531	4.1	61	5.8	409	6.0	390	4.2
-8	673	2.3	241	3.5	708	1.1	627	0.92
-4	838	0.68	579	0.70	816	0.34	704	0.18
0	860	0	642	0	838	0	723	0
4	836	0.96	608	0.56	832	0.11	711	0.13
8	810	2.5	309	3.2	771	0.90	647	0.82
12	543	11	89	6.6	523	5.5	435	5.3
16	277	40	26	13.6	208	16.5	226	13.4
20			11	40	75	35	98	33

【0042】測定結果を表1の第1欄(実施例1)に示す。表1から明らかなように、螢光消光は電圧印加に応じて瞬時に起こり、電圧印加を止めると瞬時に元の発光強度に回復した。 $+1.6\text{ V}$ 印加時の螢光強度は電圧無印加時の3.2%まで減少する。順方向電圧印加と逆方向電圧印加の効果を比べると、逆方向電圧印加時の光が電流量は小さい。これは、順方向電圧印加時には螢光消光に寄与しない電極からの注入電流が流れためである。逆方向電圧印加時には注入電流は少なく、大きな発光輝度変化を小さな電流量で制御できる。 1.2 V 印加時には、 $4.1\text{ mA}/\text{cm}^2$ の電流量で電圧無印加時からの $5.2\text{ 9 cd}/\text{m}^2$ の輝度減少を起こしており、輝度変化対電流比は 1.2 9 cd/A となる。これは一般的な有機EL素子における輝度対電流比(数cd/A)を上回る。

【0043】[実施例2] ITO電極6が一表面に形成されたガラス基板4を水、アセトン、イソプロピルアルコールにより洗浄し、真空蒸着装置(圧力: $1 \times 10^{-6}\text{ torr}$ 、基板温度は室温)を用いて、「化3」に示す化学構造を有する $9,9'$ -ビアントリルおよび「化2」に示す化学構造を有するTPDを、蒸着速度比がビアントリル: TPD = 9:1の割合で 1.0 nm の厚さにITO電極6上に成膜して螢光性薄膜8を形成した。さらに螢光性薄膜8上に電極10としてアルミニウムを 2.0 nm 蒸着して測定試料とした。

【0044】

【化3】



9,9'-ビアントリル

【0045】作製した試料の電圧印加時の螢光測定を実施例1と同様に行った。試料への印加電圧を変化させて螢光強度とスペクトル、励起光照射時および非照射時の

電流量を測定した。

【0046】

【表2】

印加電圧 (V) ITO+Al- 層 (cd m ⁻²)	実施例 2 表		
	明電流量 (mA cm ⁻²)	暗電流量 (mA cm ⁻²)	発光輝度 (cd m ⁻²)
-12	5.80	0.12	61
-8	3.50	0.01	241
-4	0.70	0.06	579
0	0.00	0.00	608
4	0.56	0.08	309
8	3.20	0.00	711
12	6.60	0.72	89
16	13.6	6.00	26
20	40.2	32.4	11

【0047】印加電圧に対する輝度変化、励起光照射時の電流量(明電流量)、及び励起光非照射時の電流量(暗電流量)を表1の第2欄(実施例2)及び表2に示す。また、螢光スペクトル変化を図4に示す。螢光消光は電圧印加に応じて瞬時に起こり、電圧印加を止めると瞬時に元の発光強度に回復した。電圧印加により大きな螢光消光が起こり、 2.0 V 印加では98%以上の螢光強度減少が観測された。

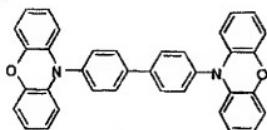
【0048】正方向の高電圧印加時は、ITOからの正孔注入が起こるため電極からの注入電流が流れ、比較的暗電流量が大きい。しかし負電圧印加時の暗電流量は極めて小さく、電極からの電荷注入は起きていなことが示された。電荷注入のない負電圧印加時でも大きな螢光消光が起こることから、本実施例による螢光素子における螢光消光は電荷注入によらないことが示された。

【0049】[実施例3] ITO電極6が一表面に形成されたガラス基板4を水、アセトン、イソプロピルアルコールにより洗浄し、真空蒸着装置(圧力: $1 \times 10^{-6}\text{ torr}$ 、基板温度は室温)を用いて、「化3」に示す化学構造を有する $9,9'$ -ビアントリルおよび「化4」に示す化学構造を有するPO-TPDを、蒸着速度比がビアントリル: PO-TPD = 8:2の割合で厚さ約 1.0 nm にITO電極6上に成膜して螢光性薄膜8

を形成した。さらに蛍光性薄膜8上に電極10としてアルミニウムを200nm蒸着して測定試料とした。

【0050】

【化4】



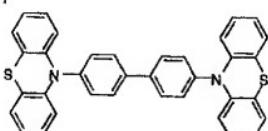
PO-TPD

【0051】作製した試料の電圧印加時の蛍光測定を実施例1と同様に行なった。試料への印加電圧を変化させて蛍光強度を測定した。測定結果を表1第3欄(実施例3)に示す。表1から明らかなように、実施例1と同様に蛍光消光は電圧印加に応じて瞬時に起り、電圧印加を止めると瞬時に元の発光強度に回復した。

【0052】【実施例4】ITO電極6が一面に形成されたガラス基板4を水、アセトン、イソプロピルアルコールにより洗浄し、真空蒸着装置(圧力: 1×10^{-6} Torr)、基板温度は室温)を用いて、【化3】に示す化学構造を有する9, 9'-ビアントリルおよび【化5】に示す化学構造を有するPT-TPDを、蒸着速度比がビアントリル: PT-TPD = 8: 2の割合で100nmの厚さにITO電極6上に成膜して蛍光性薄膜8を形成した。さらに蛍光性薄膜8上に電極10としてアルミニウムを200nm蒸着して測定試料とした。

【0053】

【化5】



PT-TPD

【0054】作製した試料の電圧印加時の蛍光測定を実施例1と同様に行なった。試料への印加電圧を変化させて蛍光強度を測定した。測定結果を表1第4欄(実施例4)に示す。表1から明らかなように、実施例1と同様に蛍光消光は電圧印加に応じて瞬時に起り、電圧印加を止めると瞬時に元の発光強度に回復した。

【0055】【実施例5】本実施の形態における蛍光素子の時間応答速度を調べるため、パルス電圧印加時の蛍光応答波形の測定を図5に示すような構成により行った。図5において、図示省略した励起光源からの励起光14は、試料のガラス基板4表面の法線に対して45°の角度から基板4に入射するようになっている。励起された蛍光性薄膜8から放射された蛍光16は、ガラス

基板4面に対して垂直方向に設置した光電子増倍管(PMT: 浜松ホトニクス社製R928)26にレンズ32を介して入射してその強度が測定されるようになっている。PMT26の出力はPMTソケット型増幅器28に入力して増幅され、オシロスコープ30のチャンネル1入力端子CH1に入力されるようになっている。

【0056】一方、本実施例では直流電源12に代えて、ファンクションジェネレータ22により発生される矩形波を高速増幅器24で増幅したパルス電圧が電極6、10間に印加されるようになっている。そして、印加するパルス電圧はオシロスコープ30のチャンネル入力端子CH2に入力されるようになっている。

【0057】さて、実施例2で用いた蛍光性薄膜(9, 9'-ビアントリル/TPD混合膜)を試料として用い、実施例1~4と同様の動作条件で、ファンクションジェネレータ22および高速増幅器24からの矩形波パルス電圧(10~100kHz, +15V)を試料のITO(+)-電極6とA1(-)電極10間に印加した。蛍光性薄膜(9, 9'-ビアントリル/TPD膜)8から放射された蛍光16は、レンズ32を通してガラス基板4垂直方向に設置した光電子増倍管26で検出され、PMTソケット型増幅器28を通してオシロスコープ30のCH1に入力された。一方、印加電圧波形はオシロスコープ30のCH2に入力された。

【0058】図6は矩形波パルス電圧(10~100kHz, +15V)印加における蛍光消光応答のオシロスコープ表示を示している。図6(a)は、印加した矩形波パルス電圧の周波数が10kHzの場合を示し、図6(b)は、印加した矩形波パルス電圧の周波数が5kHzの場合を示し、図6(c)印加した矩形波パルス電圧の周波数が100kHzの場合を示している。各図とも横軸は時間軸を示し、縦軸は電圧を表している。図6に示すように、蛍光消光の応答波形は100kHzまでは印加電圧波形に対応しており、蛍光表示素子として十分な応答速度を有していることがわかる。

【0059】図示は省略したが、以上説明した蛍光素子を用い、印加電圧を変化させて蛍光強度を変化させて画像の階調表示を行うことができる表示装置を実現できる。また、その表示装置を一列またはマトリクス状に複数配置して画像表示する表示装置を製造することができる。

【0060】以上説明した実施形態に基づき、本発明は以下のようにまとめられる。第1の発明として、蛍光性薄膜に励起光を照射し、蛍光性薄膜に電圧を印加し、電圧に基づいて蛍光性薄膜の励起分子から正孔-電子対への電荷分離を制御して、蛍光性薄膜から発生する蛍光の強度を変化させることを特徴とする蛍光方法。

【0061】第2の発明として、励起光の照射により蛍光を発生する蛍光性薄膜と、蛍光性薄膜に電圧を印加する電極とを有し、電圧に基づいて蛍光性薄膜の励起分子

から正孔-電子対への電荷分離を制御して、螢光の強度を変化させることを特徴とする蛍光素子。

【0062】第3の発明として、上記第2の発明の蛍光素子において、蛍光性薄膜に励起光を照射する光源をさらに備えていることを特徴とする蛍光素子。

【0063】第4の発明として、上記第3の発明の蛍光素子において、電極は、蛍光性薄膜を挟んで対向する第1及び第2の電極を有し、第1の電極は、励起光を透過させる性質を有していることを特徴とする蛍光素子。

【0064】第5の発明として、上記第4の発明の蛍光素子において、第2の電極は螢光を透過させる性質を有していることを特徴とする蛍光素子。

【0065】第6の発明として、上記第4の発明の蛍光素子において、第2の電極は螢光を反射させる性質を有していることを特徴とする蛍光素子。

【0066】第7の発明として、上記第2乃至第6の発明のいずれか一の蛍光素子において、蛍光性薄膜は2種以上の成分を有する混合物であり、一の成分は蛍光発光性分子を有し、他の全ての成分は一の成分の蛍光発光性分子より大きな第一勵起-重頭励起エネルギーを有することを特徴とする蛍光素子。

【0067】第8の発明として、上記第7の発明の蛍光素子において、一の成分の蛍光発光性分子は、2つ以上の芳香族基が1本の1重結合を介して順次結合された構造を有していることを特徴とする蛍光素子。

【0068】第9の発明として、上記第8の発明の蛍光素子において、一の成分の蛍光発光性分子として、9, 10-ジフェニルアントラセンを用いることを特徴とする蛍光素子。

【0069】第10の発明として、上記第8の発明の蛍光素子において、一の成分の蛍光発光性分子として、9, 9'-ヒアントリルを用いることを特徴とする蛍光素子。

【0070】第11の発明として、上記第7乃至第10の発明のいずれか一の蛍光素子において、他の全ての成分の一つとして、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビペニス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン[N, N'-Diphenyl-N, N'-bis(3-methylphenyl)]-1, 1'-biphenyl-4, 4'-diamine, TPD]を用いることを特徴とする蛍光素子。

【0071】第12の発明として、上記第7乃至第10の発明のいずれか一の蛍光素子において、他の全ての成分の一つとして、4, 4'-ビス(10-フェノキサジニル)ビフェニル[4, 4'-Bis(10-phenoxazinyl)biphenyl, PO-TPD]を用いることを特徴とする蛍光素子。

【0072】第13の発明として、上記第7乃至第10

の発明のいずれか一の蛍光素子において、他の全ての成分の一つとして、4, 4'-ビス(10-フェノチアジニル)ビフェニル[4, 4'-Bis(10-phenothiazinyl)biphenyl, PT-TPD]を用いることを特徴とする蛍光素子。

【0073】第14の発明として、上記第2の発明の蛍光素子を用い、印加電圧を変化させて画像の階調表示を行うことを特徴とする表示装置。

【0074】第15の発明として、上記第14の発明の表示装置を一列またはマトリクス状に複数配置して画像表示することを特徴とする表示装置。

【0075】

【発明の効果】以上通り、本発明によれば、薄型軽量で低消費電力、長寿命、広視野角が得られ、応答速度が速い蛍光素子及びそれを用いた表示装置を実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施の形態による蛍光方法及び蛍光素子の動作原理を説明する図である。

【図2】本発明の一実施の形態による蛍光素子の構成例を示す図である。

【図3】本発明の一実施の形態による蛍光素子の電圧印加時の蛍光測定の方法を示す図である。

【図4】本発明の一実施の形態による蛍光素子の電圧印加時の蛍光スペクトル変化を示す図である。

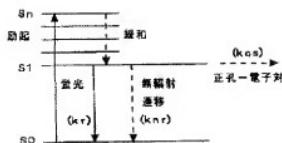
【図5】本発明の一実施の形態による蛍光素子の時間応答速度を調べるため、パルス電圧印加時の蛍光応答波形の測定をする構成を示す図である。

【図6】本発明の一実施の形態による蛍光素子の矩形波パルス電圧(1.0~100kHz, +15V)印加時ににおける蛍光消光応答のオシロスコープ表示を示す図である。

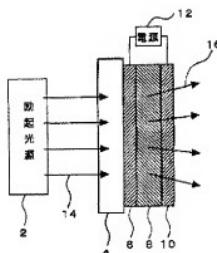
【符号の説明】

- 2 光源
- 4 基板
- 6, 10 電極
- 8 蛍光性薄膜
- 12 電源
- 14 励起光
- 16 萤光
- 20 分光放射輝度計
- 22 ファンクションジェネレータ
- 24 高速増幅器
- 26 PMT
- 28 PMTソケット型増幅器
- 30 オシロスコープ
- 32 レンズ

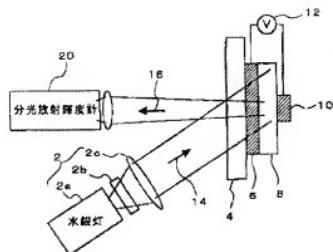
【図1】



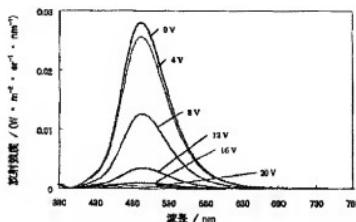
【図2】



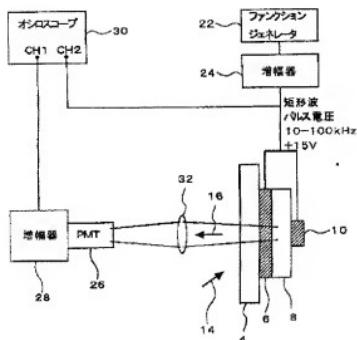
【図3】



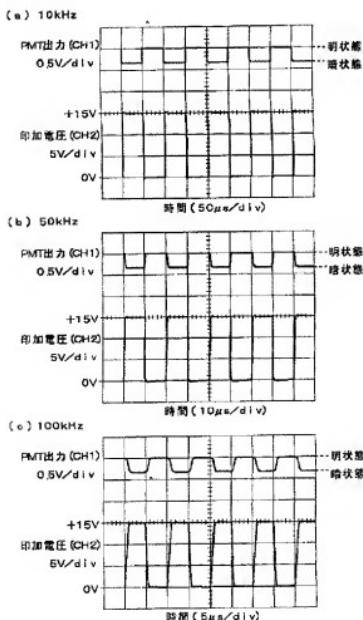
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 博之
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号 富士通株式会社内

(72)発明者 松浦 東
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号 富士通株式会社内
Fターム(参考) 50435 AA14 AA18 BB05 CC09 HH06